

⑫ 公開特許公報(A) 平2-120342

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 K 5/17
C 08 L 101/00

識別記号

KAY

庁内整理番号

6770-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)5月8日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-272656

⑰ 出 願 昭63(1988)10月28日

⑱ 発 明 者 岩 崎 徹 治 和歌山県和歌山市雑賀崎1247
⑱ 発 明 者 日 置 祐 一 和歌山県和歌山市西浜1450
⑱ 発 明 者 水 戸 部 裕 之 和歌山県和歌山市西浜1130
⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
⑳ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 肇

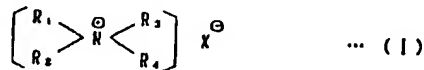
明 細 書

1. 発明の名称


熱可塑性樹脂組成物


2. 特許請求の範囲

1. 一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。



(式中R₁, R₂, R₃は少なくとも1つが炭素数8~30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はア

ルケニル基で、残りは -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂-)

-CH₂- から選ばれる単独又は組み合わせ

であり、R₄は-CH₃又は-CH₂CH₃、対イオンX⁻は全炭素数7以上の疎水基を有する酸のアニオン残基である。)

2. 全炭素数7以上の疎水基を有する酸がスルホン酸系化合物、硫酸エステル系化合物、カルボン酸系化合物、ホスフェート系化合物、

又は重合度3以上のアニオン性オリゴマー或いはポリマーである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 重合度3以上のアニオン性オリゴマー或いはポリマーが下記(1)~(3)から選ばれる1種又は2種以上を含む化合物である請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

(1) 不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる単量体群から選ばれる1種又は2種以上を必須成分とする重合体。

(2) スチレンスルホン酸を必須構成単量体とする重合体。

(3) 置換基として炭化水素基を有することもある多環式芳香族化合物のスルホン化物のホルマリン縮合物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱可塑性樹脂組成物に関するものである。詳しくは、本発明は熱可塑性樹脂に樹脂への相溶性を高めた第4級アンモニウム塩系化

合物を含有させ、製品とした場合、長期間にわたり抗菌効果が持続する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

塩化ベンザルコニウムに代表される第4級アンモニウム塩系化合物は従来から医療、衛生検査あるいは食品衛生分野においては、細菌、真菌等からの汚染や感染を防止するために用いられている。第4級アンモニウム塩系化合物は広い範囲の微生物に強力な殺菌力を有し、かつ人体に対する毒性も低いといった優れた特性を持っている。しかしながら、水溶性である第4級アンモニウム塩系化合物を熱可塑性樹脂に添加した場合、樹脂との相溶性が低いために樹脂表面へのブリードが激しく、抗菌効果の持続性に問題があった。

従って、持続的な抗菌効果を有する樹脂成形品を製造するに好適な熱可塑性樹脂組成物が要望されている。

(課題を解決するための手段)

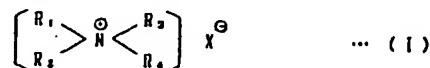
アニオン残基である事が重要である。

このような全炭素数7以上の疎水基を有する酸としてはスルホン酸系化合物、硫酸エステル系化合物、カルボン酸系化合物、ホスフェート系化合物、又は重合度3以上のアニオン性オリゴマー或いはポリマーが挙げられる。


スルホン酸系化合物の例としては、全炭素数7以上の高級アルキル又はアルケニルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、高級脂肪酸エステルのスルホン酸、高級アルコールエーテルのスルホン酸、スルホコハク酸エステル、アルキルフェノールスルホン酸、高級脂肪酸アミドのアルキルスルホン酸、アルキルアリールエステルスルホン酸、アルキルジフェニルスルホン酸、アルキルベンズイミダゾールスルホン酸等が挙げられ、またこれらスルホン酸のポリマー、コポリマーでも構わない。好ましくは全炭素数7~30、特に好ましくは10~20の上記スルホン酸系化合物である。


上記実情に対して本発明者らは、より抗菌活性が高く、かつ持続性に優れた熱可塑性樹脂組成物について鋭意研究した結果、本発明を完成した。

即ち、本発明は、一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。



(式中R₁、R₂、R₃は少なくとも1つが炭素数8~30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケ

ニル基で、残りは -CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂-

-CH₂- から選ばれる単独又は組み合わせ

であり、R₄は-CH₃又は-CH₂CH₃、対イオンX⁻は全炭素数7以上の疎水基を有する酸のアニオン残基である。)

本発明に係る一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩は対イオンに特徴を有し、対イオンX⁻が全炭素数7以上の疎水基を有する酸の

このようなスルホン酸系化合物の具体例としては、カプリルスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ミリスチルスルホン酸、パルミチルスルホン酸、ステアリルスルホン酸、オレイルスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸、及びこれらスルホン酸系化合物の重合物が挙げられ、スルホン酸系化合物の重合物としては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の単量体の単独重合物、これら単量体と、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルアルキルエーテル、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、ジイソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルニトリル、スチレン等の疎水性単量体、又はアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、ビニルアルコール、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン

等の親水性単量体と共重合体が挙げられる。

硫酸エステル系化合物の例としては、全炭素数7以上の直鎖又は分岐タイプのアルキル又はアルケニル基を有する硫酸エステルがあり、好ましくは全炭素数7~30、特に好ましくは10~20の上記硫酸エステルである。

この様な硫酸エステルとしてはデシル硫酸エステル、ラウリル硫酸エステル、バルミチル硫酸エステル、オレイル硫酸エステル、セチル硫酸エステル、ポリオキシアルキレン高級アルコール・エーテル硫酸エステル、樹脂酸アルコール硫酸エステル等が挙げられる。

カルボン酸系化合物の例としては、全炭素数7以上の直鎖、分岐タイプ又は環状タイプのアルキル又はアルケニル基を有するカルボン酸、更にアルキル基に他の官能基を有するカルボン酸が挙げられ、好ましくは全炭素数7~30、特に好ましくは10~20の上記カルボン酸である。

この様なカルボン酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ス

テアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、硫酸化脂肪酸、スルホン化脂肪酸、水酸化脂肪酸、環状脂肪酸などが挙げられる。

ホスフェート系化合物の例としては、全炭素数7以上の直鎖、分岐タイプ又は環状のアルキル基、アルケニル基又はアリール基を有するリン酸エステルがあり、好ましくは全炭素数7~30、特に好ましくは10~20の上記リン酸エステルである。

この様なリン酸エステルとしては、ドデシルリン酸、 α -ナフチルリン酸、ジフェニルリン酸、フェニルホスホン酸モノオクチルエステル、ジフェニルホスフィン酸、ポリオキシエチレンアルキルリン酸などが挙げられる。

重合度3以上のアニオン性オリゴマー或いはポリマーとしては下記(1)~(3)から選ばれる1種又は2種以上を含む化合物が挙げられる。

(1) 不飽和カルボン酸及びその誘導体からなる単量体群から選ばれる1種又は2種以上を必須成分とする重合体。

(2) スチレンスルホン酸を必須構成単量体とする重合体。

(3) 置換基として炭化水素基を有することもある多環式芳香族化合物のスルホン化物のホルマリン縮合物。

重合体(1)の製造に用いられる不飽和カルボン酸及びその誘導体としては、アクリル酸、メタアクリル酸などの不飽和モノカルボン酸、マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸、及びこれらの誘導体、例えば上記の酸のアルキルエステル(メチルエステルなど)、或いはポリオキシエチレンエステル等が挙げられる。これらの不飽和カルボン酸及びその誘導体の他に共重合成分として酢酸ビニル、イソブチレン、ジイソブチレン、スチレンのような共重合可能な単量体を加えることもできる。

重合体(2)としては、スチレンスルホン酸の単独重合体及びスチレンスルホン酸と他の単量体との共重合体が挙げられ、共重合の相手の単量体としてはアルキルアクリレート、アルキルメ

タクリレート、ビニルアルキルエーテル、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、ジイソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルニトリル、スチレン等の疎水性単量体、及びアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、ビニルアルコール、アクリルアミド、メタアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタアクリルスルホン酸、キシレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の親水性単量体等が挙げられる。

縮合物(3)としては、石油スルホン酸誘導体、リグニンスルホン酸誘導体、ナフタレンスルホン酸誘導体、キシレンスルホン酸誘導体、アルキルベンゼンスルホン酸誘導体等のホルマリン縮合物が挙げられる。

本発明に係る一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩は、例えば、予め、イオン交換樹脂を用いて対イオンがハロゲン原子の4級ア

ンモニウム塩を第4級アンモニウムにした後、上記スルホン酸系化合物、硫酸エステル系化合物、カルボン酸系化合物、ホスフェート系化合物、重合度3以上のアニオン性オリゴマー或いはポリマーによって中和することにより容易に製造される。

本発明の熱可塑性樹脂組成物中の一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩の含有量は熱可塑性樹脂100重量部に対し0.01~10重量部が好ましく、更に好ましくは0.1~3重量部である。

本発明において用いられる熱可塑性樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン11等のポリアミド

系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は前記熱可塑性樹脂と一般式(1)で表される第4級アンモニウム塩(抗菌剤)とをブレンドなどでドライブレンドするか、或いは通常の熔融混練法、例えば、バンバリーミキサー、コンティニューアスマキサー、ミキシングロール、混練押出機等によって熔融混合してもよい。また、所謂マスターバッチ方式により、高濃度の抗菌剤を含有するマスターバッチを調製し、これを成形時に熱可塑性樹脂と混合してもよい。

以上のようにして調製した抗菌性を有する熱可塑性樹脂組成物を用いて熔融成形して得られた各種成形品はその抗菌性を長時間にわたり賦与させることができ、且つ製品の物性を低下させない。それ故、本発明の熱可塑性樹脂組成物はフィルム製品、フラットヤーン製品、モノフィラメント製品、ラミネート製品、ケーブル・管等の被覆材、各種成形品等のあらゆる分野に

利用することができる。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物はその使用目的に応じて抗酸化剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、帯電防止剤、顔料等の添加剤を適宜配合することができる。

(発明の効果)

以上の如くして得られた本発明の熱可塑性樹脂組成物は、長期間にわたって抗菌効果を持続することができた。

(実施例)

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例で用いた第4級アンモニウム塩を第1表にまとめて示す。

第 1 表

化 合 物 名	対 イ オ ン	4 級 アン モ ニ ウ ム
本発明化合物 I	ドデシルベンゼンスルホン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
“ II	ラウリン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
“ III	ドデシルリン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}_3^{3-}\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$
本発明化合物 IV	ドデシルベンゼンスルホン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
“ V	ラウリル硫酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^{2-}\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$
本発明化合物 VI	ナフタレンスルホン酸ホルマリン共縮合物 (重合度10)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
比較化合物 VI	Cl	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
比較化合物 VII	Cl	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
比較化合物 IX	Cl	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

実施例 1

(イ) 熱可塑性樹脂組成物の製造

低密度ポリエチレン 100重量部に本発明化合物 I を 0.5 重量部添加し、東洋精機製ラボプラストミルを用い加工温度 150℃、回転数 100 rpm で均一に混練した後、プレス機で 2 mm 厚プレートとした。

(ロ) 耐候性試験

上記のプレートを 3 × 3 cm のプレート片とし、これを 2 週間流水に浸漬した。

(ハ) 抗菌性の評価

ポテトデキストロース寒天培地（栄研化学製）10ml をシャーレに入れ、寒天培地固化後上記（ロ）の 2 週間流水に浸漬したプレート片をシャーレ培地上においた。これにベレックス OTP（花王製）を 0.007 % 含む滅菌水で、下記に示す試験菌の混合胞子懸濁液を 0.5ml 接種し、温度 26～28℃、湿度 95% RH 以上で 4 週間培養を行った。試験結果の表示方法は第 2 表の通りとした。その結果を第 3 表に示す。

<試験菌>

アスペルギルス・ニゲル
(*Aspergillus niger*)
ペニシリウム・シトリナム
(*Penicillium citrinum*)
リゾプス・ストロニフェル
(*Rhizopus stolonifer*)
クラドスポリウム・クラドスポリオイデス
(*Cladosporium cladosporioides*)
ケトミウム・グロボスム
(*Chaetomium globosum*)

第 2 表 試験結果の表示方法

菌 糸 の 発 育	かび抵抗性の表示
試料又は試験片の接種した部分に菌糸の発育が認められない。	3
試料又は試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の 1/3 を超えない。	2
試料又は試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の 1/3 を超える。	1

実施例 2 ～ 6

実施例 1 において、本発明化合物 I の代わりに本発明化合物 II ～ VI を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして熱可塑性樹脂組成物を製造し抗菌性の評価を行った。その結果を第 3 表に示す。

実施例 7 ～ 12

実施例 1 ～ 6 において低密度ポリエチレンの代わりにポリプロピレンを用いて、加工温度 170℃ で混練した以外は実施例 1 ～ 6 と同様にして熱可塑性樹脂組成物を製造し抗菌性の評価を行った。その結果を第 3 表に示す。

比較例 1 ～ 3

実施例 1 ～ 6 において、本発明化合物の代わりに比較化合物 VII ～ IX を用いたこと以外は実施例 1 ～ 6 と同様にして熱可塑性樹脂組成物を製造し抗菌性の評価を行った。その結果を第 3 表に示す。

比較例 4 ～ 6

実施例 7 ～ 12 において、本発明化合物の代わ

りに比較化合物 VII ～ IX を用いた以外は実施例 7 ～ 12 と同様にして熱可塑性樹脂組成物を製造し抗菌性の評価を行った。その結果を第 3 表に示す。

比較例 7, 8

実施例 1, 7 において抗菌剤（本発明化合物 I）を全く添加しなかった以外は実施例 1, 7 と同様にして熱可塑性樹脂組成物を製造し抗菌性の評価を行った。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	熱 可 塑 性 樹 脂	化 合 物 No	抗菌性の評価
実施例 1	低密度ポリエチレン	本発明化合物 I	3
2	"	" II	3
3	"	" III	3
4	"	" IV	3
5	"	" V	3
6	"	" VI	3
7	ポリプロピレン	" I	3
8	"	" II	3
9	"	" III	3
10	"	" IV	3
11	"	" V	3
12	"	" VI	3
比較例 1	低密度ポリエチレン	比較化合物 VII	1
2	"	" VIII	1
3	"	" IX	1
4	ポリプロピレン	" VI	1
5	"	" VIII	1
6	"	" IX	1
7	低密度ポリエチレン	—	1
8	ポリプロピレン	—	1

10/526784

DT12 Rec'd PCT/PTO 04 MAR 2005

PTO 04-3623

Japanese Kokai Patent Application
No. Hei 2[1990]-120342

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITIONS

Tetsuharu Iwasaki et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. JUNE 2004
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 2[1990]-120342

Int. Cl⁵: C 08 K 5/17
C 08 L 101/00

Sequence No. for Office Use: 6770-4J

Filing No.: Sho 63[1988]-272656

Filing Date: October 28, 1988

Publication Date: May 8, 1988

No. of Claims: 3 (Total of 6 pages)

Examination Request: Not filed

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITIONS

[Netsuka soseiju shisosei butsu]

Inventors: Tetsuharu Iwasaki et al.

Applicant: Kao Corporation

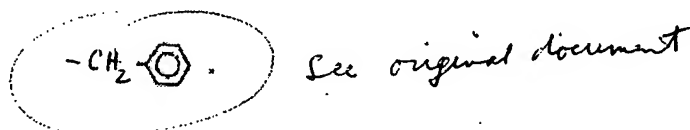
[There are no amendments in this patent]

Claim

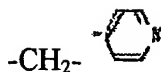
1. Thermoplastic resin compositions characterized by containing quaternary ammonium salts expressed by the general formula (I).



[In the formula (I), at least one of R₁, R₂, and R₃ represents linear or branched alkyl or alkenyl group having carbon number of 8~30 and the remainders represent one or more selected from -CH₃, -CH₂CH₃,



and



R_4 represents $-\text{CH}_3$ or $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; counter ion X^- represents anion residue of acid having hydrophobic group with carbon number of 7 or higher].

2. Thermoplastic resin compositions according to Claim 1 wherein the acid having hydrophobic groups with a carbon number of 7 or higher is a sulfonic acid compound, sulfuric ester compound, carboxylic acid compound, phosphate compound or anionic oligomer or polymer with a polymerization degree of 3 or more.

3. Thermoplastic resin compositions according to Claim 2, wherein the anionic oligomer or polymer with polymerization degree of 3 or more is a compound containing one or more of compounds selected from the following (1)~(3).

(1) Polymer containing, as an indispensable component, one or more of monomers from unsaturated carboxylic acids or their derivatives.

(2) Polymer containing styrene sulfonic acid as an indispensable constituent monomer.

(3) Condensation product from formalin and sulfonated product of polycyclic aromatic compound having hydrocarbons as a substitution group.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention relates to thermoplastic resin compositions. More specifically, the present invention relates to thermoplastic resins compositions containing quaternary ammonium salts having enhanced miscibility with other resins, molded articles of which retain antibacterial effect for a long time.

/2

Prior art and problem to be solved by the invention

Quaternary ammonium compounds represented by benzalkonium chloride have been used for prevention of contamination and infection from bacteria, true fungi, and the like in the medical, hygienic inspection or food sanitation field from the past. Quaternary ammonium compounds have excellent characteristics of strong sterilization power for microorganisms over a wide range and low toxicity to humans. When quaternary ammonium compounds, which are water soluble, are added to thermoplastic resins, however, severe bleeding on the resin surface occurs due to low miscibility with the resin and there is a problem in the duration of the antibacterial effect.

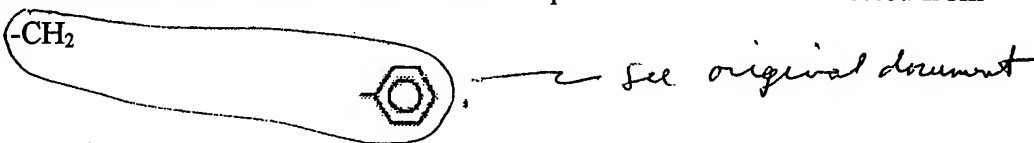
Means to solve the problem

To remedy the aforementioned actual situation, the present inventor et al. assiduously studied thermoplastic resin compositions having further high antibacterial activity and excellent durability and, as a result, the present invention was completed.

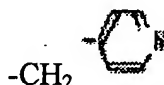
Namely, the present invention is to provide thermoplastic resin compositions characterized by containing quaternary ammonium salts expressed by the general formula (I).



[In the formula (I), at least one of R_1 , R_2 , and R_3 represents linear or branched alkyl or alkenyl group having carbon number of 8~30 and the remainders represent one or more selected from $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2$



and



R_4 represents $-CH_3$ or $-CH_2CH_3$; counter ion X^- represents anion residue of acid having hydrophobic group with carbon number of 7 or higher].

The quaternary ammonium salts expressed by the general formula (I) has a special feature in the counter ion, and it is important that the counter ion X^- is anion residue of an acid having a hydrophobic group with a carbon number of 7 or higher.

As the acid having a hydrophobic group with a carbon number of 7 or higher, sulfonic acid compounds, sulfuric ester compounds, carboxylic acid compounds, phosphate compounds and anionic oligomers or polymers with a polymerization degree of 3 or higher are exemplified.

As the sulfonic acid compounds, $C \geq 7$ higher alkyl or alkenyl sulfonate, alkylbenzene sulfonate, alkyl naphthalene sulfonate acid, higher fatty acid sulfonate, higher alcohol ether sulfonate, sulfosuccinic ester, alkylphenol sulfonate, higher fatty acid alkylsulfonate, alkyl aryl ester sulfonate, alkyl diphenyl sulfonate, alkyl benzimidazole sulfonate, and the like are exemplified, and those may be polymer or copolymer of sulfonic acid. The aforementioned sulfonic acid compounds having a total carbon number of 7~30 and preferably 10~20 are preferred.

As specific examples, capryl sulfonate, lauryl sulfonate, myristyl sulfonate, palmityl sulfonate, stearyl sulfonate, oleyl sulfonate, dodecylbenzene sulfonate, dodecyl naphthalene sulfonate, and polymers of these sulfonic acid compounds are exemplified. As the polymers of

the sulfonic acid compounds, homopolymers of monomers of styrene sulfonate, 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonate, xylene sulfonate, naphthalene sulfonate, and the like, and copolymers of the aforementioned monomers with hydrophobic monomers such as acrylate, alkyl methacrylate, vinyl alkyl acrylate, vinyl acetate, ethylene, propylene, butylenes, butadiene, diisobutylene, vinyl chloride, vinylidene chloride, acrylonitrile, styrene, and the like or hydrophilic monomers such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, maleic anhydride, vinyl alcohol, acrylamide, methacrylamide, diacetone acrylamide, N-vinyl pyrrolidone, and the like are exemplified.

As example of sulfuric esters, there are sulfuric esters having linear or branched alkyl or alkenyl with a total carbon number of 7 or more, preferably a total carbon number of 10~20.

As such sulfuric esters, decyl sulfate, lauryl sulfate, palmityl sulfate, oleyl sulfate, cetyl sulfate, polyoxyalkylene higher alcohol ether sulfate, fatty acid alcohol sulfate, and the like are exemplified.

As example of carboxylic acid compounds, carboxylic acids having linear, branched or ring-form alkyl or alkenyl group with a total carbon number of 7 or higher and carboxylic acids having other functional groups at the alkyl groups are exemplified, and preferred are carboxylic acids with total carbon number of 7~30, especially 10~20.

As such carboxylic acids, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linolic acid, linoleic acid, sulfated fatty acid, sulfonated fatty acid, hydroxylated fatty acid, cyclic fatty acid, and the like are exemplified.

As example of phosphate compounds, there are phosphoric esters having linear, branched or cyclic alkyl, alkenyl or aryl groups with a total carbon number of 7 or higher, and the phosphoric esters with total carbon number of 7~20, especially 10~20, are preferred.

As such phosphoric esters, dodecyl phosphate, α -naphthyl phosphate, diphenyl phosphate, mono-octyl phenyl phosphonate, diphenyl phosphinate, polyoxyethylene alkyl phosphate, and the like are exemplified.

As anionic oligomers or polymers with a polymerization degree of 3 or higher, compounds containing one or more compounds selected from the following (1)~(3) are exemplified.

(1) Polymer containing, as an indispensable component, one or more of monomers from unsaturated carboxylic acids or their derivatives.

(2) Polymer containing styrene sulfonate as an indispensable constituent monomer.

(3) Condensation product from formalin and sulfonated product of polycyclic aromatic compound having hydrocarbons as a substitution group.

As the unsaturated carboxylic acids or their derivatives, unsaturated monocarboxylic acids such as acrylic acid, methacrylic acid, and the like and their derivatives such as alkyl esters

/3

✕

✕

(methyl ester, etc.) of the aforementioned carboxylic acids or polyoxyethylene ester, etc. are exemplified. Beside these unsaturated carboxylic acids and their derivatives, copolymerizable monomers such as vinyl acetate, isobutylene, diisobutylene, styrene, and the like can be added.

As the polymer (2), homopolymers of styrene sulfonate and copolymer of styrene sulfonate with other monomers are exemplified. As the comonomer are exemplified hydrophobic monomers such as alkyl acrylate, alkyl methacrylate, vinyl alkyl ether, vinyl acetate, ethylene, propylene, butylenes, butadiene, diisobutylene, vinyl chloride, vinylidene chloride, acrylonitrile, styrene and the like and hydrophilic monomers such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, maleic anhydride, vinyl alcohol, acrylamide, methacrylamide, diacetone acrylamide, N-vinyl pyrrolidone, 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonate, methacryl sulfonate, xylene sulfonate, naphthalene sulfonate, and the like.

As the condensation product (3), formalin condensation products with petroleum sulfonate derivatives, naphthalene sulfonate derivatives, xylene sulfonate derivatives, alkylbenzene sulfonate derivatives, and the like are exemplified.

The quaternary ammonium salts expressed by the general formula (I) of the present invention are easily prepared by making quaternary ammonium salts having a halogen atom as the counter ion OH type quaternary ammonium compounds using, for example, ion exchange resin and neutralizing with the aforementioned sulfonic acid compounds, sulfuric ester compounds, carboxylic acid compounds, phosphate compounds, or anionic oligomer or polymer having a polymerization degree of 3 or higher.

/4

The content of the quaternary ammonium salts expressed by the general formula (I) in the thermoplastic resin compositions of the present invention is preferably 0.01-10 parts by weight and further preferably 0.1-3 parts by weight per 100 parts by weight of the thermoplastic resins.

As the thermoplastic resins to be used in the present invention olefin resins such as polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene copolymer, polybutene-1, ethylene-vinyl acetate copolymer, and the like, vinyl chloride resins such as polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, and the like, styrene resins such as polystyrene, acrylonitrile-styrene copolymer, and the like, polyamide resins such as nylon 6, nylon 6,6, nylon 11, and the like, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and the like are exemplified.

Resin

The thermoplastic resin compositions are prepared by dry blending the aforementioned thermoplastic resins with the quaternary ammonium salts (antibacterial agent) using a blender, etc. or fusion mixing according to ordinary fusion kneading process by, for example, Banbury mixer, continuous mixer, mixing roll, kneading extruder, etc. Further, a master batch containing an antibacterial agent at high concentration is prepared by a so-called master batch process, and it is mixed with thermoplastic resin during molding.

Various molded articles obtained by fusion molding the thermoplastic resin compositions having antibacterial property maintain the antibacterial property for a long time and do not lower the product properties. Therefore, the thermoplastic resin compositions of the present invention can be utilized in various fields such as film products, flat yarn products, monofilament products, laminated products, coating materials of cable tubes, etc.

Further, the thermoplastic resin compositions of the present invention may be mixed with a suitable amount of additives such as antioxidizing agent, UV absorbent, thermal stabilizer, antistatic agent, pigment, and the like according to their application purpose.

Effect of the invention

The thermoplastic resin compositions of the present invention can retain the antibacterial effect for a long time.

Application examples

Next, the present invention will be explained in detail by application examples, but the present invention is not limited to only those.

Furthermore, quaternary ammonium salts used in application examples and comparative examples are summarized in Table 1.

Table 1

Compound No.	Counter ion X ⁻	Quaternary ammonium
Invention compound I	Dodecylbenzene sulfonate	
" II	Lauric acid	
" III	Dodecyl phosphate	
Invention compound IV	Dodecylbenzene sulfonate	
" V	Lauryl sulfate	
Invention compound VI	Naphthalenesulfonate-formalin polycondensate (condensation degree 10)	
Comparative compound VII	Cl	

Comparative compound VIII	Cl	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Comparative compound IX	Cl	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $

Application Example 1

/5

(a) Preparation of thermoplastic resin composition

Low-density polyethylene 100 parts by weight was mixed with 0.5 parts by weight of the present invention compound I, homogeneously kneaded at a processing temperature of 150°C at 100 rpm using Labo blast mill (Toyo Seiki Co.), and shaped by a press machine to a 2 mm thick plate.

(b) Weathering resistance test

The aforementioned plate was made into a 3x3 cm plate and immersed in running water for 2 weeks.

(c) Evaluation of antibacterial activity

Potato dextrose agar culture medium (Eiken Chemical Co.) 10 mL was put in a petri dish and solidified, and the plate piece left in running water for 2 weeks in (b) was put on the medium. Then, 0.5 mL mixed spore suspension of testing bacteria shown below prepared using sterilized water containing 0.007% Pelex OTP (Kao Corp.) was sprayed on the medium, and it was cultivated at a temperature of 26-28°C and relative humidity of 95% or higher for 4 weeks. The expression method of test results is shown in Table 2. The results are shown in Table 3.

Tested bacteria

Aspergillus niger
 Penicillium citrinum
 Rhizopus stolonifer
 Cladosporium cladosporioides
 Chaetomium globosum

Table 2. Expression method of test results

Growth of hypha	Expression of fungus resistance
Growth of hypha at specimen or test piece inoculated part is not confirmed	3
The area of hypha grown part at specimen or test piece inoculated part does not exceed 1/3 of total area	2
The area of hypha grown part at specimen or test piece inoculated part exceeds 1/3 of total area	1

Application Examples 2-6

Thermoplastic resin compositions were prepared by the same manner as in Application Example 1 except that the invention compounds II-VI, instead of the invention compound I, were used, and the antibacterial activity was evaluated. The results are shown in Table 3.

Application Examples 7-12

Thermoplastic resin compositions were prepared by the same manner as in Application Examples 1-6 except that polypropylene, instead of low-density polyethylene, was used and kneading was carried out at 170°C, and the antibacterial activity was evaluated. The results are shown in Table 3.

Comparative Examples 1-3

Thermoplastic resin compositions were prepared by the same manner as in Application Examples 1-6 except that the comparative compounds VII-IX, instead of the invention compounds, were used, and the antibacterial activity was evaluated. The results are shown in Table 3.

Comparative Examples 4-6

Thermoplastic resin compositions were prepared by the same manner as in Application Examples 7-12 except that the comparative compounds VII-IX, instead of the invention compounds, were used, and the antibacterial activity was evaluated. The results are shown in Table 3.

Comparative Examples 7, 8

Thermoplastic resin compositions were prepared by the same manner as in Application Examples 1, 7 except that the antibacterial agent (the invention compound I) was not used, and the antibacterial activity was evaluated. The results are shown in Table 3.

Table 3

	Thermoplastic resin	Compound No.	Evaluation of antibacterial property
Application example 1	Low-density polyethylene	Invention compound I	3
2	"	" II	3
3	"	" III	3
4	"	" IV	3
5	"	" V	3
6	"	" VI	3
7	Polypropylene	" I	3
8	"	" II	3
9	"	" III	3
10	"	" IV	3
11	"	" V	3
12	"	" VI	3
Comparative Example 1	Low-density polyethylene	Comparative compound VII	1
	"	" VIII	1
2	"	" IX	1
3	Polypropylene	" VII	1
4	"	" VIII	1
5	"	" IX	1
6	Low-density polyethylene	-	1
7	Polypropylene	-	1
8			